

AH

⑯日本国特許庁 (JP)

⑯特許出願公告

⑯特許公報 (B2)

昭55-27099

⑯Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 5/00

識別記号

庁内整理番号  
7195-4J

⑯⑯公告 昭和55年(1980)7月18日

発明の数 1

(全8頁)

1

⑯ブルランを使用する成型物の製造法

審 判 昭53-4454

⑯特 願 昭50-70208

⑯出 願 昭47(1972)1月25日

(手続補正書提出の日)

公 開 昭51-10859

⑯昭51(1976)1月28日

⑯発 明 者 土屋裕美

岡山市小山90番2号

⑯発 明 者 塩坂誠

岡山市洲崎305番地

⑯出 願 人 株式会社林原生物化学研究所

岡山市下石井1丁目2番3号

⑯特許請求の範囲

1 ブルランもしくはブルランを含有する粉末を加圧成型するか、又はブルランもしくはブルランを含有する水溶液を乾燥成型することにより、水溶性が良好であり、経時変化、温度変化の少ない成型物を得ることを特徴としたブルランを使用する成型物の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はマルトリオースを単位とする反復重合体であるブルラン又は本ブルランを主原料として、これに相溶性を有している親水性高分子物即ちアミロース、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の1種又は2種以上の適当量を加えた水溶液を作り、これに要すれば可塑剤としてポリアルコール類の混合物を添加して、これを薄い層にして乾燥又は混合粉末を圧搾し、水溶性良好であり、経時変化温度変化が少く且つ透明度、光沢の良好なフィルム、被覆膜、チューブ、カプセル、シート成型物等を製造する方法である。

従来水溶性フィルム、又は可食性フィルムとしては、澱粉から分離した天然の高分子アミロース

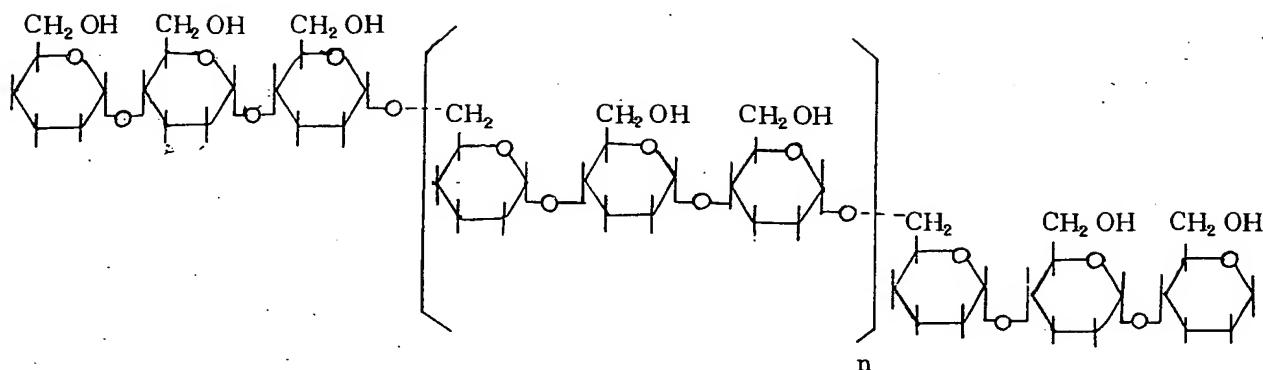
又はコーンの変異種として特に開発されたアミロース高含量の澱粉、即ちハイアミローススターから製造されるアミロースフィルムが最も古くから研究され、多くの特許が出願されている。その5他ポリビニルアルコールフィルム、又は澱粉そのままで用いたオブラー等が知られているに過ぎない。オブラーは日本で開発生産されているが、その強度は非常に弱く透明度も良好でなく一般の用途に適しない故その生産量は極く僅かである。10これに対しアミロメイズを原料としたアミロースフィルムは米国に於て古くから研究され一応セロファンに比較出来る程度の強度のフィルムが得られているが、アミロースの老化により経時変化が大であつて4~5週間で非常に脆いフィルムに変15質するし、又透明度も必ずしも良好でなく半透明な試作品が出されているに過ぎない。

次に水溶性に就いては80~90℃の熱水に接觸しても吸水膨潤を起して変形はするが、白濁した残渣が長く残留して完全には溶解し難く、その20上外気湿度により甚だしく影響されて高湿度では粘着性を生じ又、乾燥状態では非常に脆弱な性質を示す伸び悩みの状態にある。

本発明者は前記した様にアミロースフィルムは多くの欠点を有しているが、その水溶性、可食性、25耐油性、酸素透過に対する大なる抵抗性等すぐれた特徴を有することに着目して、アミロースフィルムのこれらの欠点を除去した様なフィルムの製造を検討した。

アミロースフィルムの大きな欠点である経時変30化は、アミロースの線状分子構造に基く結晶性に原因するものと考え、分子構造のやゝ異つた類似グルカンであるブルランの使用を検討した。ブルランはグルコースの3量体であるマルトリオースを単位として3量体とは異つた結合であるα-1,6結合により反復結合した高分子線状重合体であつて次の様な分子構造を有している。

## プルラン



このブルランは水に可溶な粘質物として知られているのみで、その用途に就いての研究は全くない。

本発明者等はプルランの用途に就いて検討した結果、プルランの水溶液は可塑剤の添加又は無添加の何れの場合にも良好なフィルムを形成し得ることを見出した。更に他の親水性高分子のアミロース、ゼラチン、又は水溶性ポリビニルアルコール等との混合物に就いても検討して何れも良好な製膜性のあることを発見した。

得られたフィルムは弾力が強く、特に透明度が非常に良く光沢も優れている。物理強度もセロファンに勝る傾向にあることを知つた。その上水溶性はアミロースフィルムよりも良好であつて冷水中で速かに透明な微粒になつて分散した後溶解する。アミロースフィルムが水中で白濁膨潤して容易に完全に溶解しないのに比し非常な改良である。又アミロースフィルムの様に貯蔵中特に低温貯蔵中に老化脆化したり、高湿度の空気中で粘着性を示すこともない。更に-10℃の低温に於ても脆弱化することがなく安定した物性を示す。又酵素に対する性状に就いては、アミロースに比較してアミラーゼに対する分解速度は遅く使用目的によつてはその効果が期待される。

以上の様にプルランのフィルムは、アミロースフィルムと同様に可食性、耐油性であり、酸素の透過性が全くなく勝れた性質を保持すると共に、水溶性が非常に良好であり、物理強度の経時変化がなく、高温から氷点下に至るまで広い温度範囲に於て物性の変化は少ない。透明度光沢の勝れた点でアミロースフィルムの欠点を完全に改善し良好な性質を示すことを見出した。

原料であるプルランは、アミロースとはその分子構造が異つた線状化合物である。従つて化学的に又は酵素を用いて合成する等何れの方法に依つても得られるが、現在は不完全菌であるプルリヤ属の菌株を培養することにより菌体外粘質物として分離採取することが出来る (H. Bender, J. Lehmann et al., *Biochim. Biophys.* 20, Acta 36, 309 (1959)、上田誠之助 *工業化学雑誌* 第 67 卷 757 ~ 760 (1964) )。即ち菌株としてはプルラリアプルランスを用い 10% のシュークロース、0.5% の  $K_2HPO_4$ 、0.1% の  $NaCl$ 、0.02% の  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  を含む培地に接種し 24°C で 5 日間振盪培養を行うか又はグルコースを炭素源とした培養による菌体外粘質物として得られ、培養液から遠心分離により菌体を除去し、メタノールで 50% 液として沈澱する。水溶解メタノール沈澱を繰返して白色のプルランを分離し、メタノールで洗浄し乾燥すれば乾燥プルランが対糖 60 ~ 70% 収率で得られる。

か様にして得られたプルランは未乾燥のまゝ又  
35 は乾燥品として用いられるが、乾燥前湿潤状態の  
方が水に対する分散が容易である。

しかしブルランはその生産される菌株の種類に  
より、その重合度、分子構造にも多少の差異がある  
る。従つてその水分散液の粘性も非常に異なりア  
40 ミロース液よりも粘度の大きい通常分子量  
250,000位とされている高粘性高分子物である。従  
つてアミラーゼに対する作用にも菌株により差が  
あり、糖化型アミラーゼアルファアミラーゼは多  
少分解するがアミロースより分解され難い。その

フィルムに就いてもブルランのフィルムはアミロースフィルムより酵素分解に対し抵抗を示す。

フィルムの製造に当つては前述の性質を考慮して高粘度高分子量のブルランを用い適当の濃度の水溶液として用いる。その濃度は通常3~10%位が適当と考えられブルランの種類により変更する必要がある。溶解温度は未乾燥の原料であれば100°C以下で分散することができる。乾燥ブルランは120°C以上に加熱しないと分散しない場合がある。分散液は5%濃度に於ても粘度が非常に大になる故過度の高濃度は避ける必要がある。

必要により界面活性剤の微量の添加により、表面張力を落して製膜を容易にすることも出来る。\*

\* 分散したブルラン液は金属板上に展げて乾燥する。液温は一度溶解したものは室温にまで下げるが50~70°Cで板上に延展して熱風で乾燥すれば透明なフィルム状になる。乾燥温度には特に制限はなく40~50°Cに於ても老化白濁することはない。水分散液の粘度が大である故溶存ガスの除去に注意する必要がある。フィルムの厚さは自由であつて0.01~0.2mm等自由に変化することが出来る。

今無色の標準的ブルランの5%溶液より製したフィルムに就いての性質を見れば次の表の通りである。

太陽光の 透過率		ブルラン製フィルム 厚さ0.1mm	ハイアミロース フィルム 厚さ0.1mm	ハイアミロースの イソアミラーゼ 処理物のフィルム 厚さ0.1mm
		95%	75%	90%
光沢		非常に良好	中	稍良
引張強度 Kg/mm <sup>2</sup>		7~8	5~6	5~6
延伸率 %		8~20	20	1.3
ショッパーダブル フォード% (耐折力)		800~900	600~650	600~700
経時変化一ヶ月後	引張強度 Kg/mm <sup>2</sup>	7~8	7~8	6~7
	延伸率	8~11	10	7
	耐折力 30°C	700~750	100~200	400~500
	-10°C	550~600	10~15	150~200

以上の結果が示す通り、光線の透過率は最高であつて光沢も良好である故他のアミロースフィルムに比較して格段の相違が見られる。物理的強度に於ては前記の通り他の水溶性フィルムに比し勝れており、特に経時変化が全く見られない点であつて、アミロース系のフィルムは老化による弾性の増加、引張強度の増大、延伸率の減少と共に甚しい脆さの増大等甚しく安定した物性を示さないのに比較してブルランは分子構造に由来する老化又は結晶化の困難のため、経時に弾性の増大、脆性の増加等見られず低温に於ても耐折力は大であつて柔軟なフィルム状を保有し全く安定した性状を示した。

次に水又は温水に対する溶解性は、アミロースフィルムが老化と共に膨潤溶解が不完全となり、且つ膨潤時白濁した塊状を呈するのに對し、ブルランのフィルムは透明な小粒となり分散する故、溶解も早く良い結果を示す。特にシュークロース等の共存する糖の影響はブルランの膨潤分散を助ける傾向が見られ、食品包装に利用した場合好都合である。水温は冷時に於ても溶解速度は速く温水を用いれば速度は一層増大され実用には適当な速さである。

又最後に重要な性質である酸素に対する通気性は、アミロースフィルムと同様に全く通気性が認められない。又耐油性を有することは言うまでも

ない。

保存中の湿度に対する性状はアミロースより良好であり、関係湿度50～80%の範囲内では最高3～4%の含水率の変化を示すのみで、粘着性を示すことのない安定したフィルムである。

前記した様にブルランは可塑剤を用いない場合も充分フィルムとしての良好な特性を示すが、特に柔軟性が要求される場合は親水性の多価アルコール類を加えることに依り、その柔軟性は自由に変化出来る。例えばグリセロール、ソルビトール、水溶性ポリビニルアルコール、マルチトール等10%程度迄の添加で柔軟性が大きく変化する。グリセロールの場合は、10%の添加により表面に粘着性を生じ、フィルムの弾性は全く失われる故好適といえない。ソルビトール、マルチトール等に於ては2～10%の添加が好適で、粘着性もなく透明度も失わず、柔軟なフィルムが得られる。その他の可塑剤も用い得るが何れも10%以下の添加で充分の効果が期待される。特にフィルムの腰及び強度が要求される場合は1～2%の可塑剤の添加が適当である。

ブルランは水溶性多糖質であつて、親水性のアミロース、ゼラチン、水溶性ポリビニルアルコールとの相溶性が良好で、各材料の温水溶液を混合して直ちに製膜すれば均一透明なフィルムを製造し得る。

ポリビニルアルコールのブルランに対する相溶性は非常に良好であるが粘度10～25cps(20℃4%液)酸化度87～98%のものが適当である。

アミロースとしてはアミロベクチンを含有しないアミロースが好ましい。例えばハイアミローススターの糊化液をシードモナスアミロデラモサの生産するイソアミラーゼで加水分解して、含有するアミロベクチンの分枝部を分解した直鎖状アミロース混合物、又は普通澱粉を同様に糊化し、イソアミラーゼで分解したアミロース混合物及びこれを沈澱法又は類似した方法で分画した高分子アミロース、低分子アミロース等も用いることが出来る。高分子アミロースはブルランに対し1～1.2倍位混合して使用し得られる。ゼラチンも等量以上ブルランに対し混合し得られる。

製膜方法は混合すべき各材料を、それぞれ5～10%溶液として加熱溶解して混合する方法が好

ましい。又全固体分濃度として5～10%位がよい。可塑剤としては前述の多価アルコール類例えはマルチトール、ソルビトール、グリセロール、又は其等の混合物が用いられ、使用量は全固体分5に対し2～20%で充分な柔軟性が得られる。各原料及び可塑剤の混合した熱水溶液を温いうちに脱気して、金属板上に塗布して熱風にて乾燥することは常法通りである。

ポリビニルアルコール混合フィルムは両者の相溶性大なるため混合比は自由であり、可塑剤を殆んど必要とせず製膜することが出来るが、ブルランに対し等量以上のポリビニルアルコールの添加はブルランの特性を漸次失う。その目的に応じ高粘性又は低粘性のポリビニルアルコールを強度大なるフィルム、又は高水溶性フィルム製造のためにそれぞれ選択することができる。

アミロースの混合フィルムは、ブルランに対しアミロースを120%位まで用い得られ、高分子アミロースの添加は強度を増し低分子アミロースの添加は水溶性を増加する。本混合フィルムは、前記可塑剤の添加によりフィルムとして良い性質が現れその添加量は全固体分に対して約20%以下である。

ゼラチン混合フィルムはその性質として最も弾性の強い稍脆いフィルムとなる故、混合比はブルランと同等以下が好ましく、可塑剤の5～30%添加による高率混合物も良好な柔軟性を示す。

以上詳述した様にブルラン、又はブルランに各種ポリマーをブルランの半量以下混合したものは30良好なフィルムを形成する。その水溶性、経時的な物性の安定性、低温に於ける物性の安定性等の勝れた性質の外、光の透過性良く光沢がすぐれ、更に酸素透過性のないことは特に食品、医薬、酵素等の酸化に対し鋭敏な物の包装コーティングに好適であり、特に低温で柔軟性を有することは酸化防止性と相俟つて冷凍食品のコーティングにも適当している。更に耐油性、酸化防止性、耐低温等の性質のためバター、チーズ油脂類の包装に適している。これらのフィルム、コーティング膜の性質は40引張強度耐折強度に於てもセロファンに匹敵する強度を有し、ヒートシールも可能である故一般に広く食品、医薬、酵素等の全分野に亘って利用され得る。

特にこれ等のフィルムはヒートシールが可能で

あるが可塑剤の調節により柔軟性、熱溶融性を増加しソフトカプセルの製造に適するものが得られゼラチンブルランの混合物は弾性強く可塑剤を5%以下に減少した物は硬質カプセルとして勝れた性質を示し、変形なく表面滑かにして酸化防止、且つ水溶性であり医薬用に適している。

ブルランは単独でも含水率約25%以下のものは110~120℃に加熱、100~150kg/cm<sup>2</sup>に加圧することにより透明強靭な成型物、繊維が得られ、澱粉、アミロース、ポリビニルアルコール等を混合する場合でも可塑剤を5%以下に減少し、水分を10~20%含有させた混合粉末は、同様に加熱、加圧することにより強靭な成型物を製造することができ、容器として使用又は特殊用途の糸、織物にも利用できる。更にグリオキザール、フォルマリンによる表面処理又は適当なコチングにより耐水性が与えられ、一般の容器に使用できる。廃棄後は速かに水により崩壊分散し、微生物により発酵消去することができるので公害防止に役立つものである。

上記の様に繊維又は成型物としたものは製品の染色が容易であり、又内部への着色も簡単である。更に帯電性もない故、ブルラン自身を染色性賦与又は非帯電性賦与のために、他の繊維成型物の表面処理剤としても効果的に使用することができる。

#### 実施例 1

##### 原料ブルランの製造

(1) 炭素源としてシュークロス10%, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.5%, NaCl 0.1%, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.02%, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.06%、酵母エキス0.04%を含む培地を作り、10ポンド20分間滅菌し、冷後同様組成の1.5%寒天培地に1週間24℃に前培養したブルラリアブルランスAHU 9553の1白金耳を接種し、1週間27℃で振盪培養した。遠心分離により菌体を除去し、メタノールを加えて最終50%にして生成したブルランの沈殿を集め、メタノールで洗浄した。色素の生成なく美白色沈殿であり収率シュークロース当たり68%であった。含水量を測定し乾物量でフィルム試験に用いた。平均分子量は25万、旋光度 $(\alpha)_D^{20} = 195^\circ$ であった。ブルナーゼによりマルトリオースを生成する。

本品を以下の実施例においてブルラン(1)とす

る。

(2) グルコース3%、尿素0.12%、酵母エキス0.1%，K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5%，MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.08%の培地を用いてブルラリアブルランスIFO 6353を接種して27℃で振盪培養した。1週間後生成した粘質物を(1)同様に菌体除去後、メタノール沈殿により精製して白色ブルランを60%収率で得た。分子量は6万、旋光度 $(\alpha)_D^{20} = 171^\circ$ であった。ブルナーゼにより分解されてマルトリオースを生成することを確認した。本品を以下の実施例においてブルラン(2)とする。

##### フィルムの製造

前記したブルラン(1)を5%濃度になる様に熱水に加えて90℃で攪拌して完全に分散させ、50℃に冷却して真空で脱気した。本液を金属板上に均一に延展して、70℃の熱風で乾燥した。

得られたフィルムは厚さ0.1mmで無色透明であり光沢が非常に良くセロファンよりも良好である。20 弹性は強く腰のあるフィルムである。切片を冷水に入れれば直ちに膨潤し透明な小塊として分散し10数秒で溶解する。表面は滑かで滑りよく粘着性がない。フィルム引張強度等は後表の通りである。2ヶ月の保存試験の結果も強度、弹性、透光性に何等の変化が見られなかつた故市販アミロースフィルムを凌ぐ用途が生れた。

#### 実施例 2

ブルラン(2)を6%懸濁液とし、70℃に20分加熱して充分分散溶解しマルチトール(マルチトール含量90%)を2% (対ブルラン) 添加攪拌し、充分脱気して60度で金属板上に延展して80℃の熱風で乾燥した。本フィルムは柔軟であり耐折強度は特に強く、引張強度は10%位の低下が見られた。5%の可塑剤の添加は腰の強さを減少し、延伸率は非常に増大して強度は低下し、このものは軟質カプセル、コーティング剤等に適する。

マルチトールに替えグリセリン、ソルビトールの添加は殆んどマルチトールに近い効果があつたが表面の滑らかさは多少劣る。

#### 実施例 3

ブルラン(1)の7%水懸濁液を100℃に10分加熱攪拌して充分に分散し、一方ゼラチンを7%水懸濁液として80℃に加熱攪拌して分散させ、

11

ブルラン液3部にゼラチン液1部を混合してマルチトール、ソルビトール1:1の混合物を全固形分に対し2%添加混合し脱気後70℃で金属板上に展けて80℃の熱風で乾燥した。本品は腰もあり光沢良く透明度はブルラン単独製品に比し透明度、酸素透過性は稍落ちる。水溶性も良好で温水に良く溶解する。

## 実施例 4

ブルラン(1)の5%水溶液を製し一方アミロメイズスター(アミロース70%)をイソアミラーゼ分解したアミロースを5%液として130℃10分間加熱にて充分分散し、両者を温時4:1の割合で混合してマルチトールを全固形分に対し1%を加えて脱気し、金属板を用いて乾燥してフィルム化した。急速に乾燥したものは光沢、透明度は良好であり、腰も一般フィルムとして適当であつた。

## 実施例 5

ブルラン(2)を8%水溶液にして、澱粉液化物のイソアミラーゼ又はブルラナーゼによる水解物より沈澱を除去した残りの低分子アミロース(重合度50以下のアミロースを50%以上含有する)をブルランに対して10%添加して加熱分散させ、脱気した清澄液を金属板上に塗布して熱風で乾燥し透明なフィルムが得られた。光沢は良好であり特に水溶性は良好である。

## 実施例 6

ブルラン(1)を5%の熱溶液にし、これに澱粉液化物をイソアミラーゼで分解して40℃で沈澱分離される重合度50以上のアミロースを50%以上含有する高分子アミロースを15%混合して分

12

散するまで加熱攪拌する。これにマルチトール、ソルビトール1:1の混液を2%添加した後脱気して金属板上に塗布する。温風で乾燥したフィルムは腰もあり物理強度もすぐれていた。

## 実施例 7

ブルラン(1)の4%溶液にポリビニルアルコール(粘度20cps、鹼化度88%)をブルランに対して30%添加して、100℃に加熱完全に分散して均一液となし、脱気後金属板上に塗布して熱風で乾燥した。得られたフィルムは透明度、光沢共に良く、物理強度もすぐれ腰が強い。又、本原液はコーティング剤として用いることもでき、水溶性の良好なフィルムが得られる。本フィルムでコーティングしたナツツ類は完全に酸化が防止され風味を保持することが出来た。

## 実施例 8

ブルラン(2)の5%溶液にポリビニルアルコール(粘度28cps、鹼化度89%)をブルランに対して10%添加して充分加熱溶解した後マルチトールを全固形分に対し1%添加した。脱気後前例通りフィルム化した。得られたフィルムは物理強度特に大で、透光性、光沢も良く酸素透過性は全く見られなかつた。

## 実施例 9

ブルラン(1)の5%溶液にポリビニルアルコール(粘度11.8、鹼化度98%)をブルランに対して20%添加して均一液になる迄加熱溶解し、脱気後金属板に塗布した。温風で乾燥して透明であつて光沢の良いフィルムを得た。腰は強く引張強度も大であつて特に水溶性良好であつた。

実施例(1~10)による製品フィルムの性質

実施例番	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
原料配合	ブルラン (1) 100%	ブルラン (1) 100%	ブルラン3 (1) ゼラチン1	ブルラン4 (1) アミロース1 L	ブルラン1.0 (1) アミロース1 S	ブルラン1.0 (1) アミロース1.5 M	ブルラン1.0 (1) PVA 3 (20)	ブルラン1.0 (1) PVA 1 (28)	ブルラン1.0 (1) PVA 2 (11.8)	ブルラン1.0 (1) PVA 5 (27)	
可塑剤	マルチトール 2%	マルチトール 2%	ソルビトール1 マルチトール1 2%	マルチトール1 1%	ソルビトール1 マルチトール1 2%	ソルビトール1 マルチトール1 2%	マルチトール1 1%	マルチトール1 1%	マルチトール 2%	マルチトール 2%	
厚さ(μ)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
透明度(T%)	95	94	92	93	93	93	94	94	93	94	
光沢	最良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	
30℃の水に溶解する時間(秒)	20	18	20~21	20~23	18	20~22	20~22	20	18~20	19~21	
引張強度(kg/mm <sup>2</sup> )	7.1	6.5	7.5	6.8	6.5	6.5	6.6	6.5	6.0	6.1	
延伸率(%)	10	21	13	15	11	20	16	14	13	15	
耐折強度	700	780	560	680	650	720	670	620	720	680	
関係一 度月 60保 %存	引張強度 Kg/mm <sup>2</sup>	7.2	6.5	7.5	6.9	6.1	6.6	6.7	6.1	6.2	
	延伸率(%)	10	20	12	14	12	21	15	14	12	14
	耐折強度	700	750	570	670	650	730	750	630	700	670

アミロース L : 高分子アミロース  
アミロース S : 低分子アミロース  
PVA : ポリビニルアルコール ( )内は粘度 cps

## 実施例 10

プルラン(ロ)の5%懸濁液を80℃に熱して溶解し、水溶性ポリビニルアルコール(粘度27cps、酸化度98%)をプルランの50%添加して80℃3分加熱して充分に溶解して脱気後製膜した。5 フィルムとして良好な結果が得られた。

尚、可塑剤は殆んど必要ないがマルチトールを全固体分に2%添加して柔軟なフィルムが得られた。

## 実施例 11

プルラン(含水率15%)粉末にゼラチン水分6%含有粉末を4:1の重量比に混合してマルチトール0.5%を添加120℃のプレスを用いて5分間加熱加圧し板状に成型した。得た板状物(厚さ3mm)は強い弾性と硬度を有し白色半透明で水の添加を伴わない処理には耐え特殊用途に利用される。

## 実施例 12

分子量、粘度の稍少なるプルラン試料(ロ)を10%液とし、ハイアミローススター(アミロース含量70%)を10%液で130℃に加熱糊化し50℃でシードモナスアミロデラモサATCC 21262の生産するイソアミラーゼを加え、pH4で24時間分解した。反応液を冷却し得た沈澱アミロースを水に加えて加熱溶解し10%溶液とした。プルラン液と前述のアミロース液を3:1の比に混合して、ソルビトールを固体分当り2%

添加して均一液にした。本混合液はスプレーコーティング剤又は塗布コーティング剤として適し、熱風中に乾燥食品にスプレーしてコーティングすることができ、酸化防止に効果があつた。被コーティング物は光沢良く変形、破碎防止の効果も見られた。又カプセル製造にも適する。

## 実施例 13

ゼラチンを80℃の热水に溶解して3%液となしこれにゼラチンと同量のアミロース(実施例7による制品)を懸濁し、更に湿潤プルラン(ロ)を加え、プルラン、ゼラチン、アミロースの無水物重量比を6:2:2に調整し、100℃で攪拌溶解して均一溶液として金属板に塗布して50℃の熱風で乾燥した。得られたフィルムは透明光沢性良く特に水溶性は良好であつた。弾性が強く腰の強いフィルムが得られた。

## 実施例 14

プルラン(イ)7%液を70℃に温め、ゼラチンの20%熱溶液を3:1の割合にし、固体分1:1の割合の混合物を得て、脱気した混合液にカプセル用径3mmの金属丸棒を浸漬し、直ちに引上げて40℃の温風で徐々に乾燥した。同様に前記混合液にマルチトールを固体分当り1%添加した液で同様カプセル型棒に塗布乾燥した。両者共カプセルとして弾性強く変形を起さず良好な硬質カプセルが得られたが、後者が特に韌性を増し最も勝れていた。

Excerpt Translation of Japanese Patent Kokoku No. 27,099/80

Translation of page 1, left column, lines 16 to 22

"CLAIM:

1. A process for producing a shaped product having an improved water-solubility, lesser changing in standing on time, and low in temperature change by using pullulan, comprising a step of either subjecting pullulan or a powder containing pullulan to pressure-formation or subjecting pullulan or an aqueous solution containing pullulan to drying-formation to obtain said shaped product."

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**